

高分解能固体NMR法およびガス分析による 石炭低温酸化反応機構の解析

Analysis of Low Temperature-oxidation Mechanism for Coal by Using High Resolution Solid State NMR and Gas Analysis

畑 友 輝*	高 橋 貴 文	櫻 木 潔
Yuki HATA	Takafumi TAKAHASHI	Kiyoshi SAKURAGI
山 口 哲 正	齋 藤 公 児	則 永 行 庸
Akimasa YAMAGUCHI	Koji SAITO	Koyo NORINAGA

抄 録

低品位の石炭の自発燃焼性は、石炭科学における重要な課題として、これまで広く研究されてきた。しかし、80℃以下の酸化条件下での石炭の酸化に伴う定量的な化学構造変化を議論した研究はほとんどない。本研究では、二種類の低品位石炭 X および Y の酸化炭を、自己発熱により温度が上昇する断熱容器中で酸化調製した。酸化された石炭 X と Y の ^{13}C MAS NMR スペクトルからは、石炭 Y におけるカルボキシル基を生成する化学反応が石炭 X よりも活性化されていることが示された。さらに、芳香族炭素の数が少ないほど、炭素ラジカルが不安定化し、活性種を生成しやすくなると考えられ、このような活性炭素ラジカルは、大気中の酸素とも反応すると推測された。

Abstract

The spontaneous combustion property of low rank coal, an important issue in coal science, has been studied extensively. However, there are few studies discussing the quantitative chemical structural changes of coal during its oxidization under 80°C. In the present study, low rank coals of X and Y were oxidized in an adiabatic vessel where their temperature was increased due to spontaneous heating. Generated gases of H_2O , CO_2 , and CO were analyzed by gas chromatography during the oxidization. As a result, coal Y, which was more easily oxidized than coal X, showed a higher generation rate of CO_2 and CO gas than coal X. Some of the H_2O generated during the oxidation must have remained in coal as adsorbed water since the amount of water in the oxidized coal was higher than that before oxidation. ^{13}C MAS NMR spectra of coal X and Y indicated that the chemical reaction producing carboxyl acid in coal Y is more activated than that in coal X. Furthermore, the number of aromatic carbons was reduced during the oxidization. This implied that aromatic carbon might contribute to the oxidization reaction. Coal Y before oxidation had a smaller number of aromatic carbons per one cluster than coal X, while the structural parameters of aliphatic carbons in coal X and Y were almost the same. It is considered that the smaller number of aromatic carbons destabilize carbon radicals more to generate “active” species. Such active carbon radicals are suggested to also react with oxygen in the atmosphere.

1. 緒 言

石炭は製鉄用原料、電力用燃料等として、世界中で大量に利用されてきた化石資源である。日本はこれら化石資源を輸入に頼っており、資源の長期間に及ぶ海上輸送や工場内での貯蔵・管理が必要である。特に、石炭は空気中の酸素と反応し発熱（自然発熱）することで、発火に至る可能

性があるため、相応の安全管理が必要であることが古くから知られている。

近年、世界的な原料炭需要の高まりによる価格高騰を背景に、鉄鋼業では埋蔵量の豊富な石炭化度の低い低品位炭の活用が進められてきたが、低品位炭の使用拡大は、自然発火のリスク上昇も意味する。さらに、省 CO_2 対策で重要な役割を期待されるバイオマス資源も石炭同様に自然発熱

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

特性を示すことが知られている²⁾。従って、当面の低品位炭利用のみならず、将来的な省 CO₂ 対策にとっても、自然発熱抑制技術は必要不可欠である。

石炭の自然発熱については、既に多くの研究^{1,3-20)}が為されている。例えば、宮越⁶⁾は、低品位の石炭ほど発熱量が大きくなる傾向を報告した。さらに、低品位炭の発熱量と比表面積、酸素含有割合、水含有割合との相関を報告したが、実際には酸素含有割合と比表面積、加えて酸素含有割合と水含有割合の間にも相関があるため、いずれも発熱との因果関係を明らかにすることはできていない。

一方、自然発熱は本質的には酸化反応であり、石炭中の酸素官能基等の生成と分解等、化学構造変化を伴うものである。従来から反応に着眼した研究は行われてきたものの、100℃以上の高温での酸化反応を対象としており、発熱対策で重要となる室温付近から 80℃までの酸化反応機構に関する研究は少ない。また、これらの酸化反応では、石炭中の水が酸化反応に何らかの形で関与する¹³⁾と考えられている。ただし、既往の研究^{13,14)}からも明らかなように、実際には、石炭が元々保有する水の他に、酸化反応により生成する水が加わり、反応系はより複雑になる。

従って、自然発熱機構解明に向けて、まずは、石炭が元々保持している水分を排除した乾燥炭の酸化反応機構の解明に取組み、その後、元々の水を保有する石炭の酸化反応機構を解明する必要があると考えた。

本研究では、自然発熱性の異なる二種類の石炭に対し、既報¹⁶⁾と同様に乾燥させた後、80℃までの自己発熱による昇温挙動を R70 法によって解析し、酸化時に発生するガス分析を行った。さらに、回収した酸化炭について、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて化学構造解析を行い、化学構造変化に基づいて二種類の石炭の酸化反応機構の差異を検討した¹⁷⁾。

2. 実 験

2.1 試料調製および石炭の自然発熱性評価

石炭 X および Y を粒径 212 μ m 以下に全量粉碎後、速やかに石炭試料約 180 g を R70 試験¹⁸⁾装置の試料容器に充填した。石炭に吸着した水を取り除くために、107℃の窒素雰囲気下で 24 時間乾燥させた後、試料温度が 40℃に到達し安定するまで保持した。その後、供給ガスを 100%窒素から 100%酸素に切り替えることで石炭を酸化させ、流通ガスの温度を石炭温度に追従させるように操作した。石炭の自己発熱により 100℃まで昇温する過程を評価した。なお、実際には到達温度の異なる試験を複数回実施することで、各酸化温度の石炭を調製した。このときの窒素および酸素ガス供給速度はいずれも 50 ml/min とした。R70 試験装置の概略を図 1¹⁷⁾に示す。試料容器を通過後のガスについて、Agilent 社製 Agilent490 マイクロ GC により、CO および CO₂ を定量した。R70 試験前後の石炭 X および Y の性状

値を表 1¹⁷⁾に示す。

2.2 固体 NMR 測定

酸化前の石炭試料、および、R70 試験により 60℃、70℃、80℃、100℃の各温度に到達した試料の NMR 測定²¹⁾を行った。固体 ¹³C MAS NMR 測定 (MAS: Magic angle spinning) は、静磁場強度 11.75 T、Agilent 製 INOVA500 分光計を用いて行った。測定には、90°～180°からなる Spin-Echo 法のパルスシーケンスを用い、MAS 回転数は 20 kHz、90°パルス幅は 3.2 μ s、パルス繰り返し時間は 100 s に設定し、積算回数は 4096 回とした。

固体 ¹H MAS NMR 測定では、静磁場強度 18.8 T、Bruker 製 ASCEND800 分光計、0.7 mm ϕ 用二重共鳴プローブを用いた。測定には、プローブ部材由来の ¹H シグナルを十分に低減するため、パルスシーケンスは Depth 法²¹⁾を用いた。MAS 回転数は 100 kHz、90°パルス幅は 1.3 μ s、パルス繰り

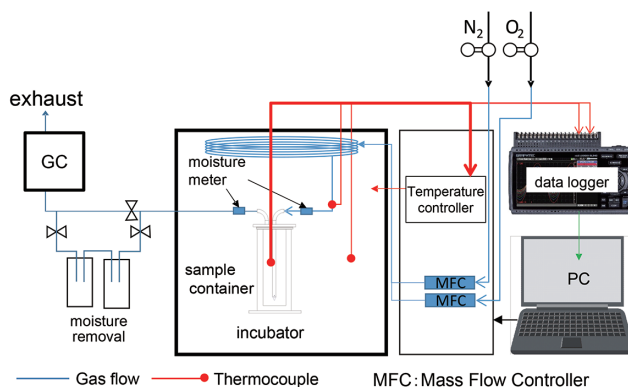


図 1 酸化炭調製に用いた R70 試験の概要図
Schematic explanation of the R70 apparatus for coal oxidation evaluation

表 1 石炭 X、石炭 Y、および、R70 で調製された酸化後の石炭 X、石炭 Y の工業分析値および元素分析値 (d.b.; dry base)

Proximate and ultimate analysis (d.b.; dry base) of original coal X, original coal Y, oxidized coal X, and oxidized coal Y treated at various temperatures using the R70 apparatus.

Coal	Proximate analysis (d.b. mass%)			Ultimate analysis (d.b. mass%)		
	Water	Ash	V.M.	C	H	Odir
X	Original	8.1	6.2	41.6	69.0	4.8
	Dry	1.3	5.6	42.1	70.6	4.6
	Oxidized at 60℃	2.6	5.5	42.3	71.9	4.6
	Oxidized at 70℃	2.3	5.7	41.6	71.2	4.5
	Oxidized at 80℃	4.6	4.5	49.9	72.2	4.6
	Oxidized at 100℃	2.8	5.7	42.0	70.0	4.8
Y	Original	19.9	2.0	49.7	69.0	4.6
	Dry	0.9	2.2	47.7	68.9	4.5
	Oxidized at 60℃	2.9	1.9	47.1	69.2	4.7
	Oxidized at 70℃	3.4	1.9	47.4	69.6	4.5
	Oxidized at 80℃	4.0	2.3	48.6	68.0	4.5
	Oxidized at 100℃	2.7	1.9	48.0	68.1	4.9

V.M.: Volatile mater, Odir: Oxygen concentration directly measured

返し時間は 5s に設定し、積算回数は 3200 回とした。

3. 結果と考察

3.1 石炭の自然発熱性評価

R70 試験により得られた石炭 X および Y の昇温曲線を図 2¹⁷⁾ に示す。その結果、40℃ から 80℃ に温度が上昇するまでに要した時間は、石炭 X および Y において、それぞれ約 13 時間および約 4 時間であり、昇温速度はそれぞれ 3.1℃/h および 10℃/h であった。すなわち、工業分析および元素分析から、水分が多く酸素含有量が多い石炭 Y の方が石炭 X より自然発熱性が高いことが分かった。また、両方の石炭とも、試験開始直後に急激に温度上昇した後、昇温速度が低下し一定になり、その後、60℃ 付近から昇温速度が増大した。これらの温度域付近において、酸化反応の機構が変化した可能性が考えられる。

3.2 自然発熱時に発生した CO, CO₂ ガス分析

石炭 X および Y の R70 試験時に観測された H₂O, CO₂, CO ガスの総量を図 3(a), (b)¹⁷⁾ に示す。自然発熱性が高い石炭 Y よりも石炭 X の方が発生した H₂O, CO₂, CO ガスの総量が多かった。この理由は、石炭 Y よりも石炭 X の方が 80℃ に到達するまでに要する時間が長く、反応時間が長くなったためと考えられる。ここで例えば、80℃ では、石炭 X および Y の H₂O, CO₂, CO のガスの発生モル比率はそれぞれ、1:7:3 および 1:9:6 であった。一方、Wang ら¹⁹⁾ によると、亜瀝青炭を用いて低温酸化 (60~90℃) をさせた場合、H₂O, CO₂, CO のガスの発生モル比率は 21:3:1 であり、本研究と比較し水の生成量が多い。これは、炭種および温度域の違い以外に、R70 装置内の石炭量が約 180 g と多く、かつ積層状態になっているため、反応器下部で蒸発した水分が、若干温度が低い上部の石炭に再吸着した

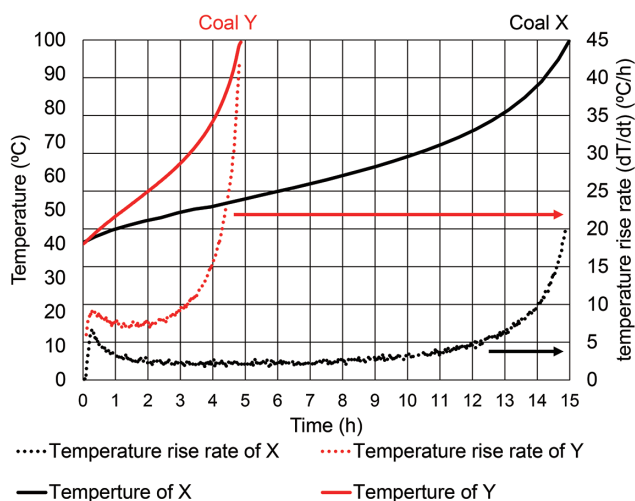


図2 R70 法により得られた石炭 X および石炭 Y の自己発熱曲線

Adiabatic self-heating curves of coal X and Y obtained by R70

可能性が考えられる。特に、本研究において、石炭 X より石炭 Y の方が水の検出量が少なかった理由は、石炭 X よりも石炭 Y の方が、酸素濃度が高いことから酸素官能基が多く、水素結合による水の吸着が優位であったためと考えられる。なお、R70 試験出口の O₂ ガス濃度は石炭の酸化温度によらず約 98% であり、酸化温度の違いによる酸素消費速度の差異は検出できなかった。これは、石炭の酸化反応による酸素消費速度より、R70 試験における酸素供給速度の方がはるかに大きかったためと考えられる。

次に、炭種ごとのガス生成速度を図 4¹⁷⁾ に示し、ガス種ごとのガス生成速度を図 5¹⁷⁾ に示す。CO 発生速度は、反応初期において急激に増加した後、一度減少し、さらに温度が上昇し 50~60℃ になるとゆっくりと増加した。CO₂ 発生速度および H₂O 発生速度は、温度に対して単調に増加した。ただし、ほとんどの温度域における CO₂ 発生速度および CO 発生速度は、石炭 X より石炭 Y の方が大きかった。この理由は、石炭 Y の方が石炭 X より酸化の進行速度が速いためであり、CO₂ ガスや CO ガスが酸化反応によって生成することを示した過去知見¹⁹⁾ を支持する結果である。

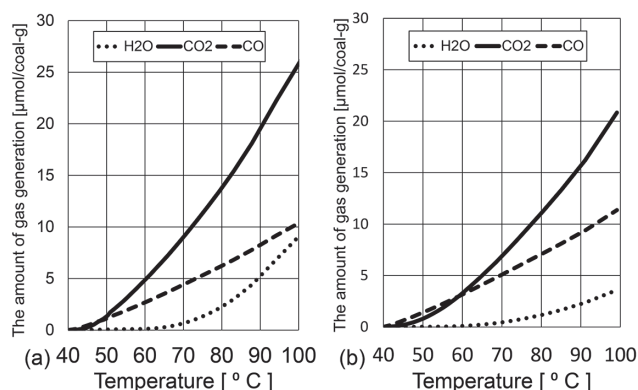


図3 酸化過程で発生した (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y のガス種の量

The amount of gas generated from (a) coal X and (b) coal Y during oxidation

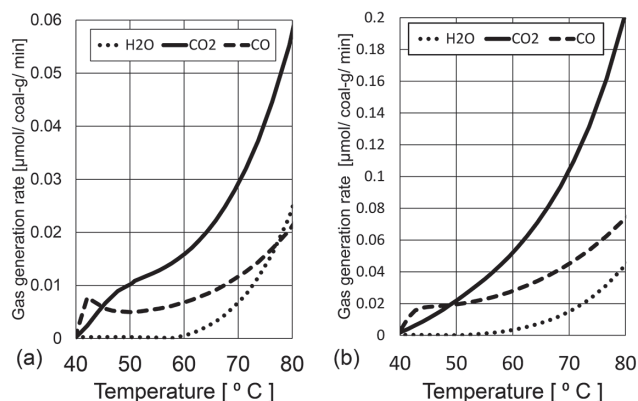


図4 酸化過程における (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の単位時間当たりのガス発生量

Gas generation rate of (a) coal X and (b) coal Y during oxidation

本試験では、自己発熱によって石炭が昇温するため、昇温速度の増大によりさらに酸化反応速度も加速化されると考えられる。ここで、各炭種の CO と CO₂ の発生速度の比率を図 6 に示す。温度の上昇に伴って CO/CO₂ 発生速度比は炭種に依存した一定の値 (X:0.33, Y:0.44) にそれぞれ漸近した。この傾向は、ある瀝青炭に対し CO/CO₂ 値が一定値に漸近した既往の研究¹⁹⁾と同様の結果であった。酸化反応初期では、①石炭が元来持つ酸素官能基の分解反応が主に進行する一方で、酸化反応中期では①に加えて②酸化によって生成した酸素官能基の分解反応も同時に進行し、酸化反応後期では②が主に進行したことを示唆する結果であると考えられる。また、H₂O はどちらの石炭でも約 60℃ から発生し始めた。このように、温度に対するガス発生速度の傾向は石炭の種類によらず同一であった。水の発生をガスとして検出可能になった温度と、図 2¹⁷⁾に示す昇温速度が急激に上昇し始めた温度が近いこと、水の生成反応が発熱に寄与している、もしくは、60℃付近で酸化反応が急激に進行し発熱した結果、水の生成速度が加速しガスとして放出された可能性が考えられる。H₂O 発生速度については、50～70℃までは石炭 Y の方が優位であったが、70℃以上では石炭 X の方が優位であった。石炭 X より石炭 Y

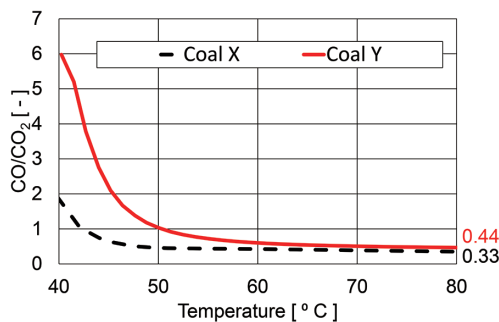


図 6 石炭 X および石炭 Y の酸化過程において生成する CO/CO₂ の比率
CO/CO₂ ratio generated from coal X and Y during oxidation

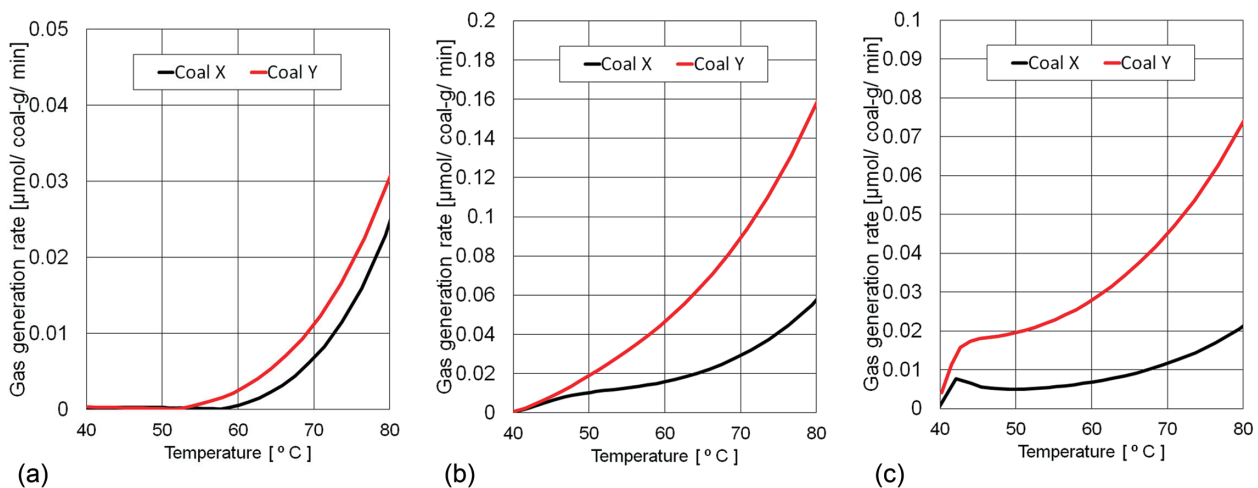


図 5 酸化過程における (a) H₂O, (b) CO₂ および (c) CO の単位時間当たりのガス発生量
Gas generation rate of (a) H₂O, (b) CO₂, and (c) CO during oxidation

の方が、酸素官能基が多く、水素結合によって高温においても水を保持できたためと考えられる。従って、石炭の自然発熱を予測・評価するには水の生成開始時間・量を把握する必要があると考えられる。

3.3 酸化炭の構造解析

自然発熱による化学構造変化を明らかにするために、R70 試験後に回収された石炭の ¹³C MAS NMR スペクトル測定を実施した。石炭 X および Y の ¹³C MAS NMR スペクトルを図 7 (a), (b)¹⁷⁾に示す。乾燥前の石炭を“original”，乾燥後の石炭を“dry”，R70 試験を実施し石炭の自己発熱により内部温度が 60, 70, 80, 100℃に到達した時点で酸素供給を停止し回収した石炭をそれぞれ“60℃”，“70℃”，“80℃”，“100℃”と記載した。

既往の文献²²⁾に従い、¹³C MAS NMR スペクトルから石炭 X および Y の各官能基を定量し、図 8 (a), (b)¹⁷⁾に棒グラフとして示す。このとき、¹³C MAS NMR スペクトルの化学シフトの石炭構造への帰属は表 2¹⁷⁾の通りとした。

その結果、石炭 X では自然発熱の進行に伴いアルデヒド基もしくはケトン基の存在量が増加する傾向にあることが分かった。さらに、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素の存在量が酸化の進行に伴い減少する傾向にあることが分かった。ここで、特に R70 試験前後 (R70 試験前の乾燥状態の石炭 X と、R70 試験において 80℃に到達した時点で回収した石炭 X を比較)における石炭 X の構造変化を図 9 (a)¹⁷⁾に示す。構造変化率 (Δ) の算出方法は下記の通りであり、自然発熱前石炭の全体の官能基量に対する変化割合として、式 (1) により定義される。

$$\Delta(\%) = 100 \times ((\text{R70 試験後の各官能基量}) - (\text{R70 試験前の各官能基量})) / (\text{R70 試験前の各官能基量の合計}) \quad (1)$$

その結果、80℃までの自然発熱によって石炭 X にはアルデヒド基もしくはケトン基が石炭 1g 当たりに対し 0.6mmol (0.6mmol/g-coal) 生成したことが分かった。これは自然発

熱前石炭の全体の官能基量に対し $\Delta=+1.0\%$ に相当する変化割合であった。さらに、カルボキシル基についても 0.3 mmol/g-coal 生成 ($\Delta=+0.5\%$ に相当) したことが分かった。一方、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素は、 80°C までの自然発熱によって 0.86 mmol/g-coal 減少 ($\Delta=-1.5\%$) したことが分かった。これは、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素が真に減少したのではなく、以下の理由により観測困難

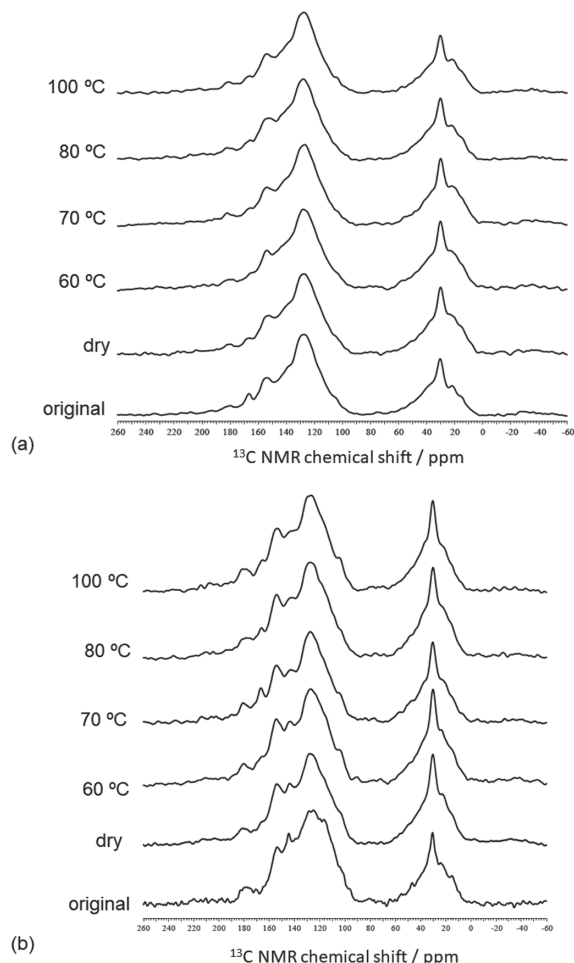


図 7 (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の ^{13}C MAS NMR スペクトル
 ^{13}C MAS NMR spectra of (a) coal X and (b) coal Y

となったためと推定している。既往文献²³⁾によると、ラジカルが存在する場合、その周辺に存在する核種由来のスペクトルが得られないことが明らかになっている。石炭の酸化反応では炭素ラジカルや酸素ラジカルが生成するため、生成したラジカル付近に存在する炭素由来の NMR シグナルは失われ、その結果、スペクトル強度が低下すると考えられる。従って、本実験では、スペクトル強度が減少した水素が結合した芳香族炭素もしくは芳香環内部の炭素付近に、新たなラジカルが生成したことが強く示唆される。

以上の解析結果に基づき、乾燥した石炭 X の自然発熱機構を推定した。その反応機構を図 10 (a)¹⁷⁾ および (b)¹⁷⁾ に示す。まず、従来知見でも指摘されていたアルデヒド基もしくはケトン基の生成反応、さらに、カルボキシル基の生成反応 (a')¹⁷⁾ が進行したと考えられる。このとき、雰囲気中の酸素が結合した石炭の炭素は、脂肪族炭素と考えられている。また、アルデヒド基もしくはケトン基の生成量が最も多く、かつ、反応熱も大きいと予想されるため、 80°C までの昇温にはこの酸化反応熱が使用されたと考えられる。さらに、水素が結合した芳香族炭素もしくは芳香環内部炭素のスペクトル強度減少より、ラジカル生成が強く示唆される。このラジカルは芳香族炭素ラジカルであると考えられるため、図 10 (b)¹⁷⁾ に示す従来知見には無い芳香族炭素の酸化反応が生じた可能性がある。

表 2 ^{13}C MAS NMR スペクトルから算出された石炭 X および石炭 Y の化学構造の存在比
Chemical structural ratio of original coal X and Y calculated by ^{13}C MAS NMR spectra

Chemical shift (ppm)	Functional groups	Coal X	Coal Y
185 – 240	Aldehyde and Ketone groups	2.2	3.7
165 – 185	Carboxyl group	4.5	7.7
150 – 165	Aromatic O group	9.8	12.0
135 – 150	Aromatic C group	15.0	13.0
90 – 135	Aromatic H group	39.0	36.0
50 – 90	Aliphatic O group	2.8	4.5
22 – 50	Methylene and Methine groups	20.0	19.0
0 – 22	Methyl group	6.8	5.6

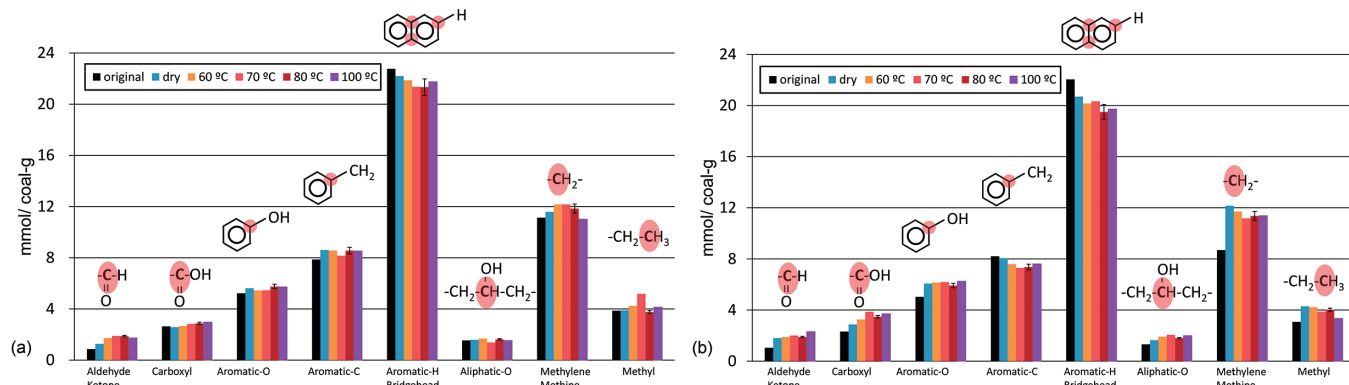


図 8 ^{13}C MAS NMR スペクトルから得られた (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の化学構造変化の定量値
Quantitative value of chemical structures of (a) coal X and (b) coal Y calculated by ^{13}C MAS NMR spectra

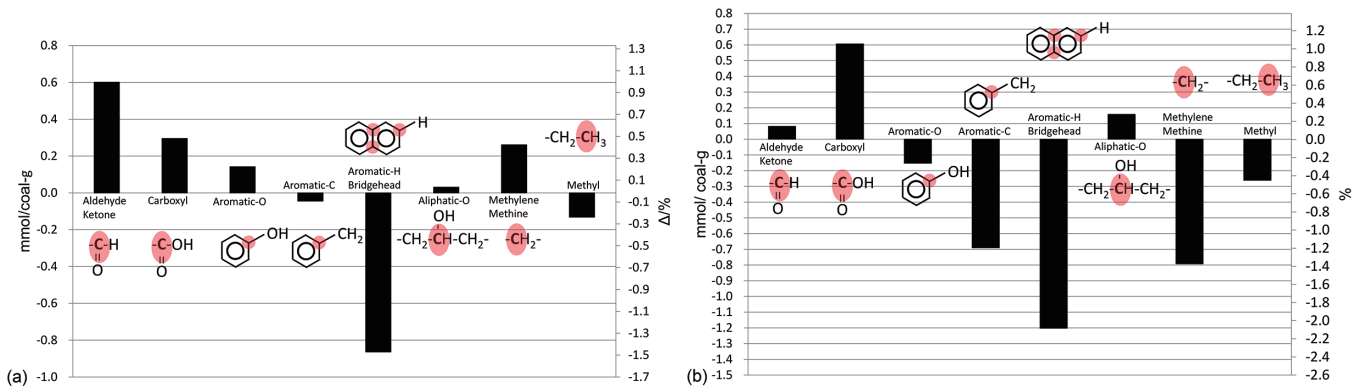


図9 ^{13}C MAS NMR スペクトルから得られた 80°C で酸化された (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の化学構造変化の定量値
Quantitative value of chemical structures of oxidized (a) coal X and (b) coal Y calculated by ^{13}C MAS NMR spectra at 80°C

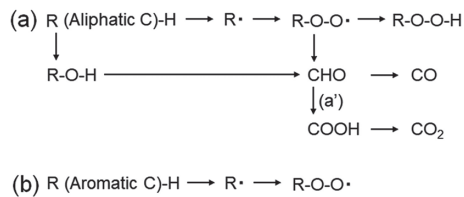


図10 乾燥炭の酸化反応機構の推定式
Estimated oxidation reaction of dry coal

石炭 X と同様に、未酸化および R70 試験後に回収した石炭 Y の ^{13}C MAS NMR スペクトルを図 7 (b)¹⁷⁾ に示す。また、このときの各官能基を定量し、図 8 (b)¹⁷⁾ に示す。この結果から、自然発熱の進行に伴いカルボキシル基の存在量が増加する傾向にあることが分かった。さらに、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素のうちメチレン基、および、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素の存在量が酸化の進行に伴い減少する傾向にあることが分かった。

ここで、特に R70 試験前後 (R70 試験前の乾燥状態の石炭 Y と、R70 試験において 80°C に到達した時点で回収した石炭 Y を比較) における石炭 Y の構造変化量およびその変化率 (Δ) を図 9 (b)¹⁷⁾ に示す。その結果、 80°C までの自然発熱 (酸化) によって石炭 Y にはカルボキシル基が 0.61 mmol/g-coal ($\Delta=+1.2\%$) 増加したことが分かった。石炭 Y では石炭 X よりカルボキシル基が多く生成していることから、図 10 (a)¹⁷⁾ に示すアルデヒド基を経由してカルボキシル基が生成する酸化反応がより進行したと考えられる。一方、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素のうちメチレン基、および、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素は、 80°C までの自然発熱 (酸化) によってそれぞれ、 0.69 mmol/g-coal 減少 ($\Delta=-1.2\%$)、 0.79 mmol/g-coal 減少 ($\Delta=-1.4\%$)、 1.2 mmol/g-coal 減少 ($\Delta=-2.1\%$ に相当) したことが分かった。このように、石炭 Y の ^{13}C MAS NMR スペクトルにおいて、水素が結合した芳香族炭素に相当する領域のスペクトル強度が減少した理由は、石炭 X 同様、ラジカル生成に因ると考えられる。一方、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素の

うちメチレン基の減少は、ラジカルの安定性を考慮すると、ラジカル生成だけでなく、これらの炭素の位置に酸素官能基が生成した可能性がある。

また、自然発熱試験前後の石炭 X および Y の ^1H MAS NMR スペクトルを図 11 (a)¹⁷⁾ および (b)¹⁷⁾ に示す。温度による ^1H MAS NMR スペクトルの顕著な変化は観測されなかった。また、 4.8 ppm 付近に観測されるはずの自由水由来のシグナルは、いずれの温度域においても観測されなかった。表 1¹⁷⁾ に示す各試料の元素分析値および工業分析値から、 80°C までの酸化では、温度上昇に伴って水分が増加したことが分かった。これは、酸化反応に伴う新たな水の生成、もしくは、試料取り扱い時に大気中の水分を吸着した可能性が考えられる。ただし、 100°C での水分は 80°C に比べて低下しており、これは、生成した一部の水分が蒸発して失われた可能性を示唆している。いずれにしても、石炭 X および Y の自然発熱後には $2.0 \sim 4.6\%$ および $2.9 \sim 4.0\%$ の水分が含有されているにもかかわらず、 ^1H MAS NMR スペクトルでは自由水由来のピークは未観測であった。従って、自然発熱で生じた水は、石炭表面と相互作用し分子運動が制約されている水 (吸着水) として存在していたと考えられる。このことから、ガス分析で検出された気相の水以外に、石炭に吸着した水が存在することが分かった。

以上の解析結果に基づき推定された、乾燥炭の自然発熱機構は図 10¹⁷⁾ に示す通りである。石炭 X での酸化反応はアルデヒド基生成が支配的であったのに対し、石炭 Y ではさらに進行し、図 10 (a')¹⁷⁾ に示すカルボキシル基生成が支配的になったと考えられる。酸化反応によって生成するカルボキシル基はアルデヒド基を経由して生成することを考えると、生成したカルボキシル基と同量以上のアルデヒド基が生成しており、その分の発熱も発生したと考えられる。従って、乾燥状態の石炭 X と Y の自然発熱機構の主な違いの一つは、酸化反応によって生成したアルデヒド基の酸化反応性 (反応の速度もしくは有無) にあることが分かった。

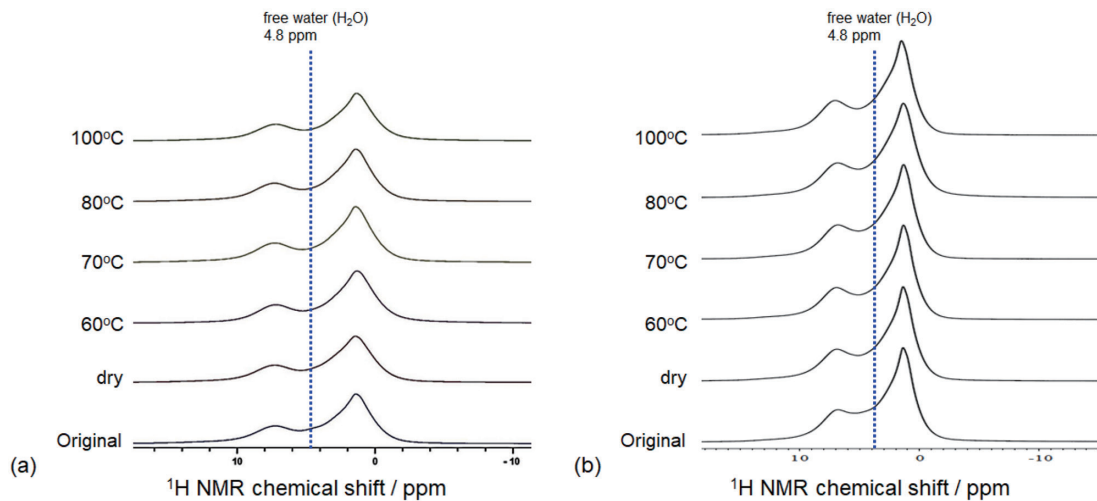


図 11 石炭 X および Y の ^1H MAS NMR スペクトル
 ^1H MAS NMR spectra of (a) coal X and (b) coal Y

表 3 石炭 X および石炭 Y の平均分子構造パラメータ
Average of chemical structural parameters for coal X and coal Y

Coal	Number of aromatic carbons	Side chain length*	Number of side chains	Bridged chain length**	Ratio of aldehyde and ketone carbon	Ratio of carboxylic carbon
X	11.5	2.8	1.2	3.3	2.2	4.5
Y	8.0	2.9	1.0	2.3	3.5	7.7

*Side chain length: The number of an aliphatic side chain carbon, **Bridged chain length: The number of an aliphatic bridging chain carbon

3.4 原炭の構造解析

石炭の自然酸化反応は、石炭と酸素との化学反応である。従って、酸化前の石炭の分子構造が自然発熱性に大きく寄与すると考えられる。そこで、酸化前の石炭の分子構造解析を試みた。石炭 X および Y の平均的な分子構造を把握するために、 ^1H MAS NMR スペクトル、 ^{13}C MAS NMR スペクトルおよび元素分析値から、既報^{24, 25)}に従い表 3¹⁷⁾に示す芳香環の発達度合いや脂肪族側鎖長・本数などの分子構造パラメータを算出した。また、これらのパラメータを満たす平均分子構造モデルを構築し、図 12¹⁷⁾に示した。その結果、従来、酸化反応との関係が指摘されてきた脂肪族側鎖に関する構造パラメータに関しては、平均的な側鎖長および側鎖本数ともに、石炭 X と石炭 Y で大きな差異はなかった。

そこで、脂肪族炭素以外の分子構造の差異が自然発熱性に関与する可能性を考えて、検討を行った。その結果、石炭 X の芳香族炭素数は 11.5 個であり、芳香環 2-3 環分であるのに対し、石炭 Y の芳香族炭素数は 8 個で芳香環 1-2 環分であり、石炭 Y は石炭 X より平均的な芳香環数が約 1 個小さいことが分かった。芳香環数が小さいほど共鳴安定化効果は低下しラジカルは不安定になり、反応性が高くなる²⁶⁾。この芳香族炭素ラジカルが雰囲気酸素と直接反応する反応(図 10 (b))が起きる場合、芳香環数が小さい石炭 Y の方がこの反応性が進行しやすくなると考えられる。従って、石炭 Y では、従来知見には無い芳香族炭素が関与す

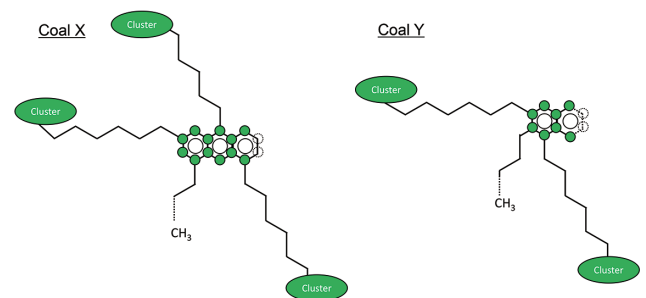


図 12 石炭 X および石炭 Y の平均分子構造
Estimated average chemical structure of coal X and Y

る酸化反応がより多く生じたと考えられる。ただし、芳香族炭素ラジカルが反応した結果として、アルデヒド基やカルボキシル基のような酸素官能基が生成したか否かは不明であり、この芳香族炭素ラジカルが最終的に到達する安定構造については、今後も検討が必要である。

4. 結 言

石炭の自然発熱リスクを管理する上で重要な 80℃ 以下での酸化反応機構解明に向けて、二種類の乾燥石炭 X および Y を用いて、R70 試験による昇温挙動把握、発生ガスの定量分析、さらに酸化炭の固体 NMR による化学構造解析を実施した。その結果、昇温速度に関しては、石炭 Y が石炭 X より顕著に大きく、さらに両石炭とも約 60℃ 付近から急激に温度上昇することが分かった。

また、発生ガス分析より、全温度域において CO_2 および

CO 発生速度は、石炭 X より石炭 Y の方が大きいものの、同じ到達温度で比較すると発生総量はほぼ同等であることが分かった。また、酸化炭の化学分析結果より、石炭 X より石炭 Y への吸着水の量が多いことが示唆され、 ^1H MAS NMR 分析からも吸着水が主成分であることが支持された。

さらに、 ^{13}C MAS NMR を用いた炭素構造解析から、両石炭の酸化によってアルデヒド基およびカルボキシル基が生成し、特に石炭 Y ではアルデヒド基からカルボキシル基の生成反応が加速されることが示唆された。また、従来知見とは異なり、芳香族炭素が酸化反応に寄与した可能性が新たに示された。

酸化前の石炭 X および石炭 Y の平均分子構造解析の結果、主な違いは芳香環数にあったことから、芳香族炭素ラジカルの安定性に差異を生じ、これが自然発熱性の違いをもたらした可能性がある。実際に、石炭の電子スピン共鳴 (ESR) 法により、石炭に多くのラジカルが存在することや、加熱や酸素との反応によってラジカルの量が変化する報告がある²⁷⁻²⁹⁾。今後、ESR 法などで酸化炭のラジカル種・量を明らかにすることにより、石炭の低温酸化反応をより詳細に解明できると考えられる。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業 (JPNP16003) によって得られたものです。

参考文献

- Miyagawa, I., Yamada, Y., Inaba, J.: *Nenryokyoikaishi*. 8, 776 (1929), <https://doi.org/10.3775/jie.8.776>
- Kimoto, M., Ashizawa, M.: *Proceedings of the Annual Conference of The Japan Institute of Energy*. 18, 226 (2009), https://doi.org/10.20550/jietaikaiyoushi.18.0_226
- Davis, J.D., Byrne, J.F.: *Ind. Eng. Chem.* 17, 125 (1925)
- Liotta, R., Brons, G.: *J. Isaacs, Fuel*. 62, 781 (1983), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90028-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90028-5)
- Kelemen, S.R., Freund, H.: *Energy Fuels*. 3, 498 (1989), <https://doi.org/10.1021/ef00016a013>
- Miyakoshi, H., Isobe, T., Otsuka, K.: *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*. 100 (1158), 643 (1984) (in Japanese)
- Gethner, J.S.: *Fuel*. 64, 1443 (1985), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90348-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90348-5)
- Swann, P.D., Evans, D.G.: *Fuel*. 58, 276 (1979), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90136-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90136-4)
- Issacs, J.J., Liotta, R.J.: *Energy Fuels*. 1, 349 (1987), <https://doi.org/10.1021/ef00004a007>
- Kelemen, S.R., Freund, H.: *Energy Fuels*. 4, 165 (1990), <https://doi.org/10.1021/ef00020a007>
- Wang, D., Xin, H., Qi, X., Dou, G., Qi, G., Ma, L.: *Combustion and Flame*. 163, 447 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.10.019>
- Miura, K., Ohgaki, H., Sato, N., Matsumoto, M.: *Energy Fuels*. 31, 11669 (2017), <https://doi.org/doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01817>
- Wang, H., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M.: *Progress in Energy and Combustion Sciences*. 29, 487 (1983)
- Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K.: *Energy Fuels*. 28, 2402 (2014), <https://doi.org/10.1021/ef402484u>
- Wang, H., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M.: *Energy Fuels*. 16, 586 (2002), <https://doi.org/10.1021/ef010152v>
- Clemens, A.H., Matheson, T.W., Rogers, D.E.: *Fuels*. 70, 215 (1991), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90155-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90155-4)
- Hata, Y., Takahashi, T., Sakuragi, K., Yamaguchi, A., Saito, K., Norinaga, K.: *Tetsu-to-Hagané*. 108, 693 (2022) (in Japanese), <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-010>
- Beamish, B.B., Barakat, M.A., St George, J.D.: *Thermochimica Acta*. 362, 79 (2000), [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00588-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00588-8)
- Uchida, M., Kanehashi, K., Uebo, K., Nomura, S., Saito, K., Fujioka, Y., Okazaki, J., Takarada, T.: *Tetsu-to-Hagané*. 104, 401 (2018) (in Japanese), <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2017-090>
- Ota, H., Takarada, T.: *ISIJ International*. 36, 776 (2003), <https://doi.org/10.1252/jcej.36.776>
- Cory, D.G., Ritchey, W.M.: *Journal of Magnetic Resonance*. 80, 128 (1998)
- Yoshida, T., Nakata, Y., Yoshida, R., Ueda, S., Kanda, N., Maekawa, Y.: *Fuel*. 61, 824 (1982), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90309-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90309-X)
- Muntean, J.V., Stock, L.M., Botto, R.E.: *Energy & Fuels*. 2, 108 (1988), <https://doi.org/10.1021/ef00007a017>
- Solum, M.S., Pugmire, R.J., Grant, D.M.: *Energy & Fuels*. 3, 187 (1989), <https://doi.org/10.1021/ef00014a012>
- Solum, M.S., Sarofim, A.F., Pugmire, R.J., Fletcher, T.H., Zhang, H.: *Energy & Fuels*. 15, 961 (2001), <https://doi.org/10.1021/ef0100294>
- Waters, W.A.: *Chemistry of Free Radicals*. Oxford University Press, London, 1948
- Dack, S.W., Malcolm, D.H., Smith, T.D., Pilbrow, J.R.: *Fuel*. 62, 1510 (1983), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90123-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90123-0)
- Dack, S.W., Malcolm, D.H., Smith, T.D., Pilbrow, J.R.: *Fuel*. 63, 39 (1984), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90252-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90252-7)
- Carr, R.M., Kumagi, H., Peake, B.M., Robinson, B.H., Clemens, A.H., Matheson, T.W.: *Fuel*. 74, 389 (1995), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)93472-P](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93472-P)



畑 友輝 Yuki HATA
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



高橋貴文 Takafumi TAKAHASHI
先端技術研究所 環境基盤研究部
主席研究員 Ph. D



櫻木 潔 Kiyoshi SAKURAGI
一般財団法人電力中央研究所
エネルギー変換システム研究本部
エネルギー化学研究部門 上席研究員
博士(農学)



山口哲正 Akimasa YAMAGUCHI
一般財団法人電力中央研究所
エネルギー変換システム研究本部
プラントシステム研究部門
研究推進マネージャー 副研究参事
博士(工学)



齋藤公児 Koji SAITO
日鉄テクノロジー(株)
シニアフェロー 博士(理学)



則永行庸 Koyo NORINAGA
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学
未来社会創造機構 脱炭素創造センター
センター長
大学院工学系研究科 化学システム工学科専攻
教授 博士(工学)